

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-297301  
(43)Date of publication of application : 24.10.2000

---

(51)Int.Cl. B22F 1/02  
B22F 1/00  
C22C 1/05  
C22C 29/02  
C22C 32/00  
H01L 23/373

---

(21)Application number : 11-107395 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
(22)Date of filing : 15.04.1999 (72)Inventor : KAWAI CHIHIRO

---

**(54) SILICON CARBIDE BASED COMPOSITE MATERIAL, ITS POWDER, AND THEIR MANUFACTURE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silicon carbide based composite material of SiC/Al type, having high thermal conductivity and useful for heat-dissipation substrate, particularly semiconductor device.

**SOLUTION:** The powder for silicon carbide based composite material contains, as a first component, a metal composed essentially of aluminum and also contains, as a second component, particles composed essentially of silicon carbide. Moreover, the powder has 5-100  $\mu\text{m}$  average particle size, and respective particles of the powder are constituted so that the surface of each particle of the second component of  $\leq 5 \mu\text{m}$  average particle size is coated with plural particles of the first component, and further, silicon carbide comprises 10-85 wt.% of the whole of the powder. The silicon carbide based composite material can be obtained by using the powder and has  $\geq 90\%$  relative density and  $\geq 220 \text{ W/m.K}$  thermal conductivity. The powder can be obtained by mechanically alloying respective powders of the first and second components.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-297301

(P 2 0 0 0 - 2 9 7 3 0 1 A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51) Int.CI. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B22F 1/02		B22F 1/02	A 4K018
1/00		1/00	E 5F036
C22C 1/05		C22C 1/05	C
			H
29/02		29/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-107395

(22)出願日 平成11年4月15日(1999.4.15)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 河合 千尋

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100078813

弁理士 上代 哲司 (外2名)

Fターム(参考) 4K018 AA14 AB04 AC01 BA08 BB04

BC16 CA02 DA18 DA31 KA32

KA62

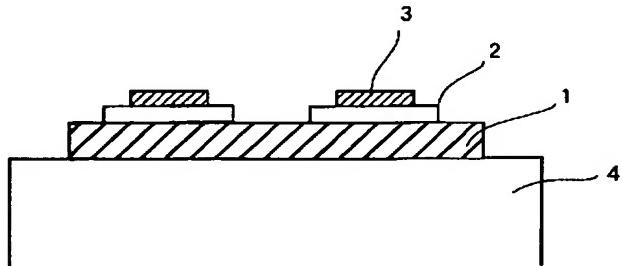
5F036 AA01 BB01 BD03 BD11

(54)【発明の名称】炭化珪素系複合材料とその粉末およびそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 放熱基板、特に半導体装置に有用な高い熱伝導率のAl-SiC系の炭化珪素系複合材料を提供する。

【解決手段】 アルミニウムを主成分とする金属を第一成分とし、炭化珪素を主成分とする粒子を第二成分とする炭化珪素系複合材料の粉末であって、その平均粒径は5~100μmであり、その個々の粒子は、平均粒径5μm以下の第二成分の粒子表面を第一成分の複数の粒子が覆っており、該粉末全体の炭化珪素の量が10~85重量%である炭化珪素系複合材料の粉末である。またこの粉末を用いて得られる相対密度が90%以上、熱伝導率が220W/m·K以上の炭化珪素系複合材料である。この粉末は、第一・第二両成分粉末をメカニカルアロイングすることによって得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムを主成分とする金属を第一成分とし、炭化珪素を主成分とする粒子を第二成分とする炭化珪素系複合材料の粉末であって、その平均粒径は 5~100 μm であり、その個々の粒子は、平均粒径 5 μm 以下の第二成分の粒子表面を第一成分の複数の粒子が覆っており、該粉末全体の炭化珪素の量が 10~85 重量% である炭化珪素系複合材料の粉末。

【請求項 2】 前記炭化珪素系複合材料の粉末を用いて得られ、その相対密度が 90% 以上、室温での熱伝導率が 220 W/m·K 以上の炭化珪素系複合材料。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の炭化珪素系複合材料を用いた半導体装置。

【請求項 4】 アルミニウムを主成分とする金属を第一成分とし、炭化珪素を主成分とする粒子を第二成分とする炭化珪素系複合材料の粉末の製造方法であって、第一成分としてアルミニウムを主成分とする金属の粉末 15~90 重量% および第二成分として平均粒径が 10~200 μm の炭化珪素粉末 10~85 重量% を準備する工程 1 と、これらの粉末を非酸化性雰囲気中で第二成分の平均粒径が 5 μm 以下になるまでメカニカルアロイングする工程 2 とを含む炭化珪素系複合材料の粉末の製造方法。

【請求項 5】 前記工程 2 は、10G 以上の加速度でメカニカルアロイングする請求項 4 に記載の炭化珪素系複合材料の粉末の製造方法。

【請求項 6】 アルミニウムを主成分とする金属を第一成分とし、炭化珪素を主成分とする粒子を第二成分とする炭化珪素系複合材料の製造方法であって、第一成分としてアルミニウムを主成分とする金属の粉末 15~90 重量% および第二成分として平均粒径が 10~200 μm の炭化珪素粉末 10~85 重量% を準備する工程 1 と、これらの粉末を非酸化性雰囲気中で第二成分の平均粒径が 5 μm 以下になるまでメカニカルアロイングして炭化珪素系複合材料の粉末とする工程 2 と、該粉末を成形し成形体とする工程 3 と、該成形体を非酸化性雰囲気中で焼成して焼結体とする工程 4 とを含む炭化珪素系複合材料の製造方法。

【請求項 7】 前記工程 2 は、10G 以上の加速度でメカニカルアロイングする請求項 6 に記載の炭化珪素系複合材料の製造方法。

【請求項 8】 前記工程 4 は、焼成温度が 500°C 以上である請求項 6 または 7 に記載の炭化珪素系複合材料の製造方法。

【請求項 9】 前記焼成温度は、第一成分の融点以上である請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載の炭化珪素系複合材料の製造方法。

【請求項 10】 前記工程 3 は、6 t o n/cm<sup>2</sup> 以上の圧力で成形する請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載の炭化珪素系複合材料の製造方法。

【請求項 11】 前記工程 3 は、温間で成形する請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載の炭化珪素系複合材料の製造方法。

【請求項 12】 前記温間で成形する温度が、100~200°C である請求項 11 に記載の炭化珪素系複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種装置・機器に用いられる放熱基板、特に半導体装置の放熱基板に用いられる高い熱伝導性を有する炭化珪素系複合材料に関し、特にそれを製造するための粉末、同粉末から得られる炭化珪素系複合材料ならびに同材料を用いた半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年半導体装置の高速演算・高集積化に対する市場の要求は急速に高まりつつある。それとともに、同装置の半導体素子搭載用放熱基板には、同素子から発生する熱をより一層効率良く逃がすため、その熱伝導率のより一層の向上が求められてきた。さらに同素子ならびに同基板に隣接配置された同装置内の他の部材(周辺部材)との間の熱歪みをより一層小さくするために、より一層それらに近い熱膨張係数を有するものであることも求められてきた。具体的には、半導体素子として通常用いられる Si、GaAs の熱膨張係数がそれぞれ  $4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、 $6.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  であり、半導体装置の外因器材として通常用いられるアルミナセラミックスのそれが  $6.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  程度であることから、同基板の熱膨張係数はこれらの値に近いことが望まれる。

【0003】 また近年のエレクトロニクス機器の応用範囲の著しい拡張にともない、半導体装置の使用範囲はより一層多様化しつつある。その中で、高出力の交流変換機器・周波数変換機器等のいわゆる半導体パワーデバイス機器への利用が増えつつある。これらのデバイスでは、半導体素子からの発熱が半導体メモリーやマイクロプロセッサーに比べ数倍から数十倍(通常例えば数十W)にも及ぶ。このためこれらの機器に使われる放熱基板は、その熱伝導率を格段に向上させるとともに、その熱膨張係数の周辺部材との整合性を高めることが重要である。したがってその基本構造も、通常は例えば以下のようになっている。まず Si 半導体素子を第一の放熱基板である高熱伝導性の窒化アルミニウム(以下単に AlN とも言う)セラミック基板上に載せる。次いでその第一の放熱基板の下に銅等のより高熱伝導性の金属からなる第二の放熱基板を配置する。さらにこの第二の基板の下に、これを水冷または空冷可能な放熱機構を配置する。以上のような構造によって外部に遅滞なく熱を逃がす。したがって複雑な放熱構造とならざるを得ない。50 この構造においては、第一の放熱基板である AlN セラ

ミックスに  $170\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  程度のものを用いるるとすると、第二の放熱基板は、この第一の基板から伝達された熱をその下の放熱機構に遅滞なく逃がす必要がある。このため第二の基板としては、室温で少なくとも  $200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上の高い熱伝導率と第一の基板との熱膨張係数の整合のため、 $10 \times 10^{-6}/\text{C}$  以下、特に  $8 \times 10^{-6}/\text{C}$  以下の低い熱膨張係数を有するものが要求される。

【0004】特にパワーデバイスの内でも実用時の発热量の大きなものでは、放熱基板自体の温度も  $100\text{C}$  以上に昇温することがあるため、このような温度での高い熱伝導率を要求される場合もある。したがって、このような温度下でも  $150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上の熱伝導率のものが要求される。またその容量が大きくなればなるほど Si 半導体素子のサイズも大きくなる。それ故それを搭載する放熱基板も大きくせざるを得ない。例えばパソコン用の基板が高々  $20 \sim 40\text{mm}$  角程度のであるのに対し、容量の大きなパワーデバイスでは、 $200\text{mm}$  角を越えるものも求められつつある。このような大きな基板では、実装時のその寸法精度のみならず高温でそれの低下しないことが要求されている。すなわち高温で基板に反りや変形が生じると、上記した基板の下に配置される放熱機構(ラジエターやフィン等)との界面に隙間ができる放熱効率が落ちる。また最悪の場合半導体素子が破壊する場合もある。それ故高温での放熱基板の優れた熱伝導性の確保は、重要な課題である。

【0005】またこのような基板には、従来より例えば Cu-W 系や Cu-Mo 系の複合合金からなるものが用いられてきた。これらの基板は、原料が高価なためにコスト高になるとともに重量が大きくなるという問題があった。そこで、最近は安価で軽量な材料として各種のアルミニウム(以下単に Al とも言う)複合合金が注目されるようになってきた。中でも Al と炭化珪素(以下単に SiC とも言う)を主成分とする Al-SiC 系複合合金は、それらの原料が比較的安価であり、軽量かつ高熱伝導性である。なお通常市販されている純粋な Al 、 SiC 単体の密度は、それぞれ  $2.7\text{g}/\text{cm}^3$  程度、  $3.2\text{g}/\text{cm}^3$  程度、熱伝導率は、それぞれ  $240\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  程度、  $200 \sim 300\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  程度であるが、さらにその純度や欠陥濃度を調整すれば、その熱伝導率のレベルはさらに向上するものと思われる。そのため、特に注目されている材料である。また純粋な SiC 単体、Al 単体の熱膨張係数はそれぞれ  $4.2 \times 10^{-6}/\text{C}$  程度、  $2.4 \times 10^{-6}/\text{C}$  程度であり、それらを複合化することによって、その熱膨張係数が広い範囲で制御可能となる。したがってこの点でも有利である。

【0006】かかる Al-SiC 系複合合金およびその製造方法については、(1)特開平1-501489号公報、(2)特開平2-343729号公報、(3)特開昭61-222668号公報および(4)特開平9-1577

73号公報に開示されている。(1)は、SiC と Al の混合物中の Al を溶融させて铸造法によって固化する方法に関するものである。(2)、(3)は、いずれも SiC 多孔体の空隙に Al を溶浸する方法に関するものである。この内(3)は、加圧下で Al を溶浸する、いわゆる加圧溶浸法に関するものである。また(4)は、SiC と Al の混合粉末の成形体かまたはそれをホットプレスしたものを型内に配置し、これを真空中、Al の融点以上の温度で液相焼結する方法に関するものである。

- 10 【0007】本発明者等は、特願平9-136164号にて、(5)液相焼結法によって得られ、その熱伝導率が  $180\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上のアルミニウム-炭化珪素系複合材料を提示している。この複合材料は、例えば  $10 \sim 70$  重量%の粒子状 SiC 粉末と Al 粉末との混合粉末を成形した後、99%以上の窒素を含み、酸素濃度が  $200\text{ppm}$  以下、露点が  $-20\text{C}$  以下の非酸化性雰囲気中、 $600 \sim 750\text{C}$  で焼結する工程によって得られる。また本発明者等は、特願平9-93467号にて、(6)その熱膨張係数が  $18 \times 10^{-6}/\text{C}$  以下、その熱伝導率が  $230\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上であり、焼結後の寸法が実用寸法に近い、いわゆるネットシェイプなアルミニウム-炭化珪素系複合材料も提示している。さらに本発明者等は、特願平10-41447号にて、(7)常圧焼結法と HIP 法とを組み合わせた同複合材料の製造方法を提案している。それによれば、例えば粒子状 SiC を  $10 \sim 70$  重量%混合した Al-SiC 系混合粉末の成形体を、窒素ガスを 99%以上含む非酸化性雰囲気中、 $600\text{C}$  以上、Al の溶融温度以下の温度範囲で常圧焼結し、その後金属容器に封入して  $700\text{C}$  以上の温度で 30 HIP することによって、均質でその熱伝導率が  $200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  以上のアルミニウム-炭化珪素系複合材料が得られている。
- 20 【0008】さらに(8)特開平9-157773号公報には、Al 粉末と SiC 粉末との混合物をホットプレスし、成形と焼結とを同時にを行う方法が開示されている。その方法は、Al 10 ~ 80 体積%、残部 SiC の混合粉末を成形し、Al の溶融点以上の温度下  $500\text{kg}/\text{cm}^2$  以上の圧力でホットプレスするものである。この方法によって  $150 \sim 280\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  の熱伝導率のアルミニウム-炭化珪素系複合材料が得られている。
- 40 【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたような複合材料を大きな放熱量を要求される基板、特に半導体パワーデバイス用の基板のように実用サイズが比較的大きく放熱量の多い放熱基板として使用するためには、以下に述べる解決すべきいくつかの課題が残っている。例えば上記(1)に記載の Al-SiC 系複合材料の製造方法では、Al 溶湯を鋳型に流し込み、SiC 粒子を分散させて固化する铸造法を用いる。したがって Al と SiC の密度差により冷却時に成形体中の SiC 粒子の偏析が生

じ、固化体の組成が不均一になり易い。このため固化体の表面がA<sub>1</sub>またはA<sub>1</sub>合金からなる被覆層(以下この層をA<sub>1</sub>被覆層とも言う)により覆われるのは避けられない。通常この被覆層の厚みは、固化体の表面の部所によってかなりばらつく。さらにこの被覆層からなる固化体の表面部とその内部との間では熱膨張係数にかなり差があるため、両者の界面に熱が伝わるとそこに熱応力が生じることになる。それ故この被覆層を残してこの素材を半導体素子搭載用の放熱基板に用いると、発生した熱応力によって基板に反りや変形が生じ、その結果半導体素子や周辺部材と基板との間に亀裂が生じたり、半導体素子や周辺部材が変形したり、破壊したりする。したがって、この被覆層は予め完全に除去する必要がある。しかもこの除去は、上記のように被覆層の厚みにばらつきがあるため、軟質延性のA<sub>1</sub>を主成分とする相と剛性の高いSiCを含む相とが共存する部分の加工となる。したがって難加工となる。

【0010】上記(2)および(3)のA<sub>1</sub>-SiC系複合材料の製造方法では、A<sub>1</sub>がSiC多孔体の空隙に溶浸される。この場合鉄鋼の鋳造時に発生するような溶融A<sub>1</sub>の引け巣を防ぎ、またSiCの空隙内にA<sub>1</sub>を完全に充填して緻密な複合合金を得る必要がある。このため通常SiC多孔体の外周に過剰なA<sub>1</sub>が溶浸剤として配置される。溶浸後この過剰なA<sub>1</sub>が溶浸体の外周に溶出固着し、その除去に多大の手間がかかる。また予めA<sub>1</sub>とSiCを主成分とする混合粉末を成形し、焼結する上記(5)に記載された方法でもA<sub>1</sub>の融点を越える温度で焼結すると、軽度ではあるがこれと同じ現象が生じる。

【0011】そこでこのような外周へのA<sub>1</sub>の溶出固着を防止するために、上記(6)に記載されたように、A<sub>1</sub>を溶浸する前にSiC多孔体の外周にその溶出防止剤と同溶浸を促す溶浸促進剤との混合物からなる薄い層を塗布・形成することも一策ではある。しかしながらこれらの層の塗布および溶浸後の除去には手間がかかる。

【0012】また上記(3)の加圧溶浸法では、一軸加圧可能な型内にSiC多孔体を配置し、その上部にA<sub>1</sub>またはA<sub>1</sub>合金を置いて、真空中でA<sub>1</sub>を溶融させつつこれを外部から一軸加圧してSiC多孔体内に強制的に充填する工程を踏む。この場合最終的に溶浸体は温度勾配をつけて下部から徐々に冷却する。この時溶浸体内部のSiC骨格部とA<sub>1</sub>によって充填された部分の熱膨張係

$$\text{熱伝導率} = \text{密度} \times \text{比熱} \times \text{熱拡散率}$$

ここで複合材料の場合、比熱はその成分組成比率によって決まる。したがって、組成が同じであれば、その熱伝導率向上のためにはその密度と熱拡散率を上げることが必要である。上記した従来のA<sub>1</sub>-SiC系の複合材料では、その密度が99%以上のものでもその熱伝導率が200W/m·K程度あり、熱伝導率向上のためには、特に熱拡散率を向上させる必要がある。

【0016】A<sub>1</sub>-SiC系の複合材料では、その熱拡

数の差が大きいために、冷却時にA<sub>1</sub>が溶浸体内に引けA<sub>1</sub>が未溶浸の部分(上述の引け巣に相当する)ができる。したがって、冷却時の温度勾配と加圧・加熱のプログラムとを同時に精度良く制御できる複雑な制御機構が必要になる。したがってその装置はかなり高価なものとなる。

【0013】さらに上記(4)に記載された型内ホットプレスによる方法では、以下に述べるような生産上・品質上の問題がある。例えばホットプレス装置に連続式のものを用いると、真空雰囲気にするとともにその温度をA<sub>1</sub>の溶融点以上に上げるため、型の外への溶融物の流出を抑える必要がある。したがって成分量のばらつきを抑え目的とする均一組成のものを得ようとすると、非常に高価な製造装置が必要となる。一方同装置をバッチ式にする場合には、溶融物の型外への流出は、連続式のものに比べいくぶん抑えることはできる。しかしその一方で成形体の型への装填、所定の温度プログラムでの保持と冷却の一連の工程を断続的に繰り返すことになるため、この方式は生産性に欠ける。

【0014】以上詳述したように、従来のA<sub>1</sub>-SiC系の複合材料の製造には品質上・生産上のいくつかの課題をかかえている。したがってA<sub>1</sub>-SiC系の複合材料は、特に半導体パワーモジュールのような高い放熱性を要求される基板の一つとして、その性能面で最近有望視されているにもかかわらず、従来から行われてきた鋳造法、溶浸法、焼結法、ホットプレス法やそれらを組み合わせたいずれの方法でも満足のゆく本来の性能レベルのものは得られていない。その理由の一つとして以下のことが考えられる。すなわちA<sub>1</sub>とSiCの間の濡れ性を改善してA<sub>1</sub>融液のSiC粒子間への自発的な浸透を促したり、空孔の発生を抑えるためにA<sub>1</sub>中にSi等の従成分を添加したり、またはこれらの従成分を不純物として含むA<sub>1</sub>を用いたりする場合が多々あった。このためこれらの従成分の介在によって複合材料の熱伝導率の低下は避けられなかった。したがって優れた熱伝導性を確保するためには、できる限り純粋なA<sub>1</sub>粉末を用いつつ、それとSiC粒子表面との濡れ性をいかに確保するかが重要な課題である。

【0015】一般に物質の熱伝導率は、以下の式に示されるように物質の密度、比熱、熱拡散率の関数である。

$$\text{式(1)}$$

散率はA<sub>1</sub>とSiCのそれぞれの熱拡散率および両相界面の密着状態によって決まるものと考えられる。両相界面の密着の程度は、基本的に密度が高ければ高いほど向上する。それ故A<sub>1</sub>-SiC系の複合材料の熱拡散率を向上させる一つの方向として、両成分の純度を保ちつつ両者の確実な濡れ性の確保が重要となる。

【0017】本発明者等は、上記した従来の課題を解決するために、特にSiC量の多い組成域での熱伝導性の

向上を重点に置いて研究を重ねてきた。その結果、既に特願平10-260003号にて、SiC粒子の欠陥や不純物の量を減らすことによって、この課題を克服できる見通しを得た。しかしながら、この方法ではその高い熱伝導性を確保するため、比較的表面酸素量の少ないAl粉末および純度の高いSiCの粉末を予め準備する必要があり、その調製に手間がかかる。また両成分の純度が高いため、特にAl粉末の表面が酸化されやすい。それ故焼成時の濡れ性を確保するためには、通常成形時に高い圧力をかけて、その表面の酸化皮膜を破るとともに、十分に両成分粒子を密着させる必要がある。したがってSiC粉末による型の消耗が早くなる。したがってこの方法では優れた熱伝導性の材料は得られるが、より生産性の高い手段が求められる。

【0018】一方表面酸素量の多い市販のAl粉末を用いれば、原料コストは下がる。しかしその場合でもSiC粉末との濡れ性を確保し、緻密に両者を複合化するためには予めその表面の酸化膜を破っておく必要がある。このため上記の方法以上に高い圧力で成形する必要があり、型の消耗がやはり問題となる。そこで本発明者等は、Alを主成分とする粉末成形体の脱酸素のため加熱処理を追加し、比較的低い圧力で成形できる製造方法を、特願平10-369300号にて提案した。しかしこの方法では、成形体内部の両成分間の濡れが不十分なため空孔が残り、本来の高い熱伝導率が得られないという問題がある。

【0019】なお前述の(7)および(8)に紹介されているように熱間で加圧焼結する方法であれば、緻密でかなり高い熱伝導性の材料を得ることはできる。しかしながらこれらの方は生産性に欠ける。したがってSiC量が50重量%以上の組成域では、安価な常圧下の焼成によって200W/m·Kを越える高い熱伝導率の材料は未だに得られていない。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】したがって本発明の目的は、以上述べた従来の炭化珪素系複合材料の品質上・生産上の課題を克服し200W/m·Kを越える高い熱伝導率の材料を、常圧下の焼成で安価に提供することである。

【0021】すなわち本発明で提供される炭化珪素系複合材料の粉末は、アルミニウムを主成分とする金属を第一成分とし、炭化珪素を主成分とする粒子を第二成分とする粉末であって、その平均粒径は5~100μmであり、その個々の粒子は、平均粒径5μm以下の第二成分の粒子表面を第一成分の複数の粒子が覆っており、同粉末全体の炭化珪素の量が10~85重量%である。

【0022】また本発明の炭化珪素系複合材料は、上記の粉末を用いて得られ、その相対密度が90%以上、室温での熱伝導率が220W/m·K以上の材料である。

さらに本発明には、この炭化珪素系複合材料を用いた半

導体装置も含まれる。

【0023】本発明の上記炭化珪素系複合材料の粉末は、第一成分としてアルミニウムを主成分とする金属の粉末15~90重量%および第二成分として平均粒径が10~200μmの炭化珪素粉末10~85重量%を準備する工程1と、これらの粉末を非酸化性雰囲気中で第二成分の平均粒径が5μm以下になるまでメカニカルアロイングする工程2とを含む方法で製造される。また本発明の粉末の製造方法には、工程2のメカニカルアロイ

10 ングを10G以上の加速度で行う手段も含まれる。

【0024】本発明の炭化珪素系複合材料は、以上の手順で得られた粉末を成形し成形体とする工程3と、同成形体を非酸化性雰囲気中で焼成して焼結体とする工程4とを含む製造方法で得られる。

【0025】上記の工程4における焼成温度は、500℃以上である方法、さらにはアルミニウムを主成分とする金属の融点以上である方法も本発明には含まれる。また本発明の製造方法には、上記工程3の成形圧力が6t on/cm<sup>2</sup>以上である方法、さらには同成形が温間、20 特に100~200℃で行われる方法も含まれる。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】本発明によって提供される炭化珪素系複合材料の粉末ならびにこれを用いて得られる複合材料は、第一成分がアルミニウムを主成分とする金属からなるもの（以下Al-SiC系複合材料または単にAl-SiC系、Al系とも言う）である。本発明は、この材料に着目し、放熱基板（ヒートシンク）、特に半導体装置用の放熱基板の熱伝導性を向上させるためになされたものである。

【0027】本発明で提供される炭化珪素系複合材料の粉末の平均粒径は、5~100μmである。その個々の粒子は、第一成分の複数の粒子が平均粒径5μm以下の第二成分であるSiC粒子の表面を覆っている複合化された粒子である。また本発明の粉末全体のSiC粒子の量は、10~85重量%である。後述のようにこの粉末は、両成分の混合物をメカニカルアロイング（Mechanical Alloying、以下MAとも言う）することによって得られる。メカニカルアロイングされ複合化された粉末の平均粒径を上記の範囲内にする理由

40 は、下限未満では成形密度が上がりず、上限を越えるとアルミニウムの量が多くなり、メカニカルアロイング後その容器に粉末が強固に付着して粉末の回収が困難となり、またその結果粉末の回収率が低下するからである。好ましい平均粒径は、50~100μmである。またそれに取り込まれた炭化珪素粒子の平均粒径を5μm以下とするのは、それを越えると成形体の密度が十分上がりず、熱伝導率が低下するからである。好ましくは3μm以下である。粉末中の炭化珪素の量を10~85重量%の範囲にすることは、下限未満では成形体を焼成する場合、第一成分が溶けるとその形状保持が難しくなるから

である。また上限を越えると第一成分の融液量が少なくなり焼成時の緻密化が十分進まないからである。

【0028】また本発明の炭化珪素系複合材料は、上記の粉末を用いて得られ、その相対密度が90%以上、室温での熱伝導率が220W/m·K以上の材料である。相対密度が90%未満では熱伝導率が急激に低下する。好ましくは94%以上である。なお相対密度とは、組成より複合則によって計算された理論密度に対する実測密度の割合である。

【0029】本発明の炭化珪素系複合材料の粉末は、第一成分としてアルミニウムまたは銅を主成分とする金属の粉末15~90重量%および第二成分として平均粒径が10~200μmの炭化珪素粉末10~85重量%を準備する工程1と、これらの粉末を非酸化性雰囲気中で第二成分の平均粒径が5μm以下になるまでメカニカルアロイングする工程2とを含む方法で製造される。メカニカルアロイング前の第二成分の平均粒径を上記の範囲にするのは、下限未満では炭化珪素粒子表面の酸素量が増加して、その酸素がアルミニウム粒子表面と反応してアルミニウムの酸化物が生成し、後述するメカニカルアロイングによる両成分の間の化学的な密着が損なわれる。また上限を越えると炭化珪素が微細粒子まで粉碎されず、両成分の複合化が不十分となる。その結果いずれの場合も緻密かつ優れた熱伝導性の材料が得られない。

【0030】メカニカルアロイングの雰囲気は、第一成分の酸化を避けるため、非酸化性雰囲気で行う。その際通常のボールミル装置を用いてもよいが、粉碎エネルギーの大きな遊星ボールミルを用いると短時間のMAが可能となる。例えば両成分粉末と粉碎媒体のボールをこれらの装置のポットに充填し、ポットを自公転させて混合粉碎する。ポットの回転加速度は10G以上とするのが好ましい。10G未満では粉碎エネルギーが通常のボールミルと大差が無く粉碎効率が低下し、粉碎に時間がかかり過ぎることがある。なおこの回転加速度は、高いほど粉碎効率は上がるが、本発明ではせいぜい150G程度までである。それを越えると粉碎エネルギーがSiCの粉碎に消費されず、むしろ同粒子に歪みを与え、その結果その熱伝導性の低下を招くことがある。ポットの内張りや粉碎媒体の材質は、耐摩耗性に優れたものであればよいが、例えば複合材料の主成分であるSiC系のものとするか、またはそれで被覆されたものを用いるのが望ましい。

【0031】本発明のメカニカルアロイングの過程では、当初平均粒径10~200μmのSiC粒子は、その進行とともに微粒化してゆく。一方当初の平均粒径が通常数10~数100μmの第一成分の粒子は、塑性変形して微細化されたSiC粒子の周りを覆ってゆく。これが繰り返されると、図1に模式的に示すように、微細なSiC粒子の全表面を第一成分の多数の粒子が覆う二次的に複合化された粒子が形成される。また第一成分粒

子の当初の表面には前述の如くその酸化物層が形成されているが、MAによってその層が破られ純粋な第一成分金属からなり反応活性な表面が露呈する。一方破断されたSiC粒子の表面も反応活性な面となる。これらの活性面同志は、高いエネルギーの繰り返しの負荷で互いに直接密着するとともに、それらの界面では固相反応が生じ、化学的に結合した状態となる。

【0032】微粒化された個々のSiC粒子のサイズは、小さいものでは1μm以下、さらには50nm程度

10 にまでなるが、MAはその平均粒径が5μm以下になるまで行う。5μmを越えると複合化された粒子の圧縮性が下がり、圧力の上昇に伴う成形密度の上昇率が小さくなるので好ましくない。これは成形時の圧力によって第一成分が塑性変形する際に、SiC粒子が小さいほどその変形に対応して動き易いからである。このようにすると、複合化された粒子自体がそれに内蔵されるSiC粒子に妨害されることなく、変形し易くなるので比較的低い圧力でも成形は可能になる。その様子をMAを行っていない単純混合の混合粉末と対比して、図2に模式的に示す。同図の(a)がMAを行っていない粉末の場合、(b)がMAを行った本発明の粉末の場合を示す。従来の粉末では、成形時に第一成分が塑性変形すると、その変形の及ぶ部分だけで粒子の密着が進み、変形に追随しない大きなSiC粒子の全面を第一成分が覆うことができず、第一成分が、それを取り込まない。その結果成形後のSiC粒子表面のいくつかの部分に空隙が残る。一方本発明の粉末ではSiC粒子が微粒化しているため、それが第一成分の塑性変形の流れに応じて再配列する。このため同じ圧力で成形しても図に示すように圧縮性が顕著に異なる。両成分が広い界面で密着した本発明の成形体を第一成分の融点以上の温度で加熱すると、第一成分の融液とSiC粒子の表面が常圧下でも容易に濡れ、それらの界面の空隙は大幅に少なくなる。その結果同じ組成であっても熱伝導率は飛躍的に上昇する。

【0033】本発明の炭化珪素系複合材料は、以上の手順で得られた粉末を成形し成形体とする工程3と、同成形体を非酸化性雰囲気中で焼成して焼結体とする工程4とを含む製造方法で得られる。成形方法は、限定されないが、乾式の粉末成形が生産効率上好ましい。成形時の型は、耐摩耗性の材質であればよいが、例えば粉末と接触する面は、SiC、ダイヤモンドおよびダイヤモンドライクカーボンのような硬質被覆を行うのが望ましい。成形圧力は、通常は6ton/cm<sup>2</sup>以上が望ましい。なお10ton/cm<sup>2</sup>以上の圧力をかけても成形密度の上昇は期待出来ない。第一成分の塑性変形を促進し、成形密度を上げるためにには温間で行うのが望ましい。純アルミニウムの場合、150℃程度が上限であるが、好ましい成形温度は、100~200℃である。なおアルミニウムにSiやMgのような従成分を少量含む合金粉末を用いる場合には、その塑性変形を容易にするために

300°C程度まで昇温することもある。

【0034】本発明の工程4の焼成温度は、通常第一成分金属の融点以上が望ましい。ただし同金属の融点以下の温度でも焼結は可能であり、比較的高い熱伝導性のものが得られる。その理由は、上記のように成形体中の複合化された粒子中の両成分の界面が化学的に結合しているため熱伝導を妨げない程度の両成分間の接触が保たれるからである。この効果は、特にSiC粒子の量が50重量%以下の組成域で顕著になる。ちなみに焼成温度の下限は、500°Cである。しかしながら通常は第一成分金属の融点以上が望ましい。特に750°Cまでとするのが望ましい。これはその温度を越えるとアルミニウムとSiC粒子との界面で低熱伝導性の炭化アルミニウム(A<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)が形成され、熱伝導率が低下し易いからである。焼成の雰囲気は、例えば窒素のような非酸化性ガス雰囲気であればよいが、真空中でも焼成は可能である。また焼成は通常常圧下でよいが、例えばシンターHIPのように加圧された条件下であればより一層緻密化が進み易くなり、より一層優れた熱伝導性のものが得られる。

【0035】アルミニウムを主成分とする第一成分の原料は、市販のものを用いればよい。ただし合金元素を添加した粉末を利用する場合を除き、複合材料の熱伝導率を下げないためには、その主成分の純度の高いものを利用するのが望ましい。例えば99%以上のものを用いるのが望ましい。なお本発明で用いる第一成分の原料の使用形態は、塊状・粉末状他のいかなる形態であってもよいが、通常は粉末状のものを用いる。原料粉末内に介在する不純物種としては、合金元素を添加する場合を除き、純金属を用いる場合には、第一成分の主成分金属中に固溶し易い遷移金属元素、特に8a族元素を含む成分を含む成分は、可能な限り少ないのが望ましい。なおさらに第一成分金属粉末の主成分の純度を高めるためには、市販の粉末の中でも溶湯噴霧法や物理的または化学的な処理法によって純度調整された粉末を準備する必要がある。

#### 【0036】

#### 【実施例】実施例1

第二成分として6H型の結晶粒子からなる表1の「SiC原料」欄に記載の各種平均粒径のSiC粉末、第一成 40

分としていずれもその平均粒径が25μmの純アルミニウム粉末とSiを5重量%含むアルミニウム合金粉末とを準備した。表1に記載の配合量で各成分粉末を秤取しMAを行った。SiC粉末の配合量は表1の「SiC原料」欄に記載の重量部とし、第一成分の配合量はその残部とした。第一成分粉末の種類は、表1の「第一成分」欄に記載の粉末種とした。これらの粉末を直径3mmのステンレス鋼製のボールとともに遊星ボールミルのステンレス鋼製のボット内に投入し、表1に記載の各試料毎10のボットの回転加速度および時間で混合粉碎し、複合化された粉末とした。また試料1の粉末のみ表1に記載の配合量の原料粉末を通常のボールミルで混合した。作製した各粉末を樹脂に埋め込み、その断面を走査型電子顕微鏡で3000倍に拡大して観察したところ、個々の粉末は、微細化したSiC粒子の周りをアルミニウムを主成分とする第一成分の複数の粒子で被覆された構造の粉末であった。この粉末中に含まれるSiC粒子の平均粒径と複合化粉末の平均粒径を測り、その結果を表1の「複合化粉末」欄に示した。なお平均粒径は、いずれも203000倍の矩形視野の写真を撮り、その2本の対角線で切られた全ての粒子の長さを測ってそれらを算術平均した値とした。

【0037】次ぎに各粉末を表1の「成形」欄に記載の温度に昇温保持した金型内に入れ、同表に記載の圧力で直径35mm、厚み10mmの形状に成形した。次いでこれらの各試料粉末を表1の「焼成」欄に記載の条件で焼結した。また試料9の粉末は、別途同じ雰囲気ならびに時間で、焼成温度のみ480°Cおよび520°Cとした焼結体も作製した。試料7は、焼成後の形が崩れて製品化は難しい組成であることが分かった。これらの焼結体の相対密度、レーザーフラッシュ法で測った熱伝導率および作動トランス式熱電張測定装置で計量した熱膨張係数を表1の「焼結体」欄に示す。なお試料9の粉末を480°Cおよび520°Cで焼結した試料の相対密度は、前者が96.1%、後者が97.5%であった。その結果それぞれの熱伝導率は、前者が200W/m·K、後者が220W/m·Kであった。

【0038】

#### 【表1】

試料番号	S i C 粒子 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	第一成分 重量 %	複合化方法	時間 (分)	S i C 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	複合粒子 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	圧力 ( $10^3\text{Pa/cm}^2$ )	焼成 温度 ( $^\circ\text{C}$ )	昇温速度 ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	焼結体 相対密度 (%)	熱伝導率 (W/m·K)			
1	100	70	A	60	10	-	6	150	室温	66.0	1.0	8.5	1.55	8.3
2	8	-	水素混合	100	10	1.0	2.0	-	-	8.0	1.90	1.90	8.2	
3	10	-	水素混合	100	10	1.5	2.5	-	-	9.2	2.30	2.30	8.3	
4	50	-	水素混合	100	10	3.0	3.0	-	-	9.2	2.25	2.25	8.3	
5	200	-	水素混合	100	10	4.8	4.0	-	-	9.0	2.20	2.20	8.3	
6	210	-	水素混合	100	10	5.2	5.0	-	-	8.8	2.05	2.05	8.2	
7	100	8	水素混合	100	10	2.0	1.5	-	-	9.8	2.10	2.10	17.1	
8	-	10	水素混合	100	10	2.5	2.0	-	-	9.8	2.30	2.30	16.9	
9	-	30	水素混合	100	10	3.0	2.5	-	-	9.8	2.33	2.33	12.2	
10	-	50	水素混合	100	10	3.5	3.0	-	-	9.7	2.33	2.33	10.1	
11	-	70	水素混合	100	10	3.8	3.5	-	-	9.6	2.28	2.28	8.3	
12	-	85	水素混合	100	10	4.5	4.0	-	-	9.0	2.20	2.20	6.0	
13	-	88	水素混合	100	10	4.8	4.0	-	-	8.6	1.80	1.80	6.1	
14	-	100	水素混合	100	10	3.0	3.0	200	-	9.3	2.25	2.25	8.2	
15	-	-	純アルミニウム	-	-	3.0	3.0	150	-	-	-	-	-	
16	-	-	純アルミニウム	80	10	3.0	3.0	-	-	9.4	2.35	2.35	-	
17	-	-	純アルミニウム	100	10	3.0	3.0	-	-	9.0	2.20	2.20	-	
18	-	-	純アルミニウム	300	60	3.0	3.0	-	-	9.2	2.30	2.30	-	
19	-	-	純アルミニウム	1000	10	0.72	5.0	-	-	0.5	2.34	2.34	-	
20	-	-	純アルミニウム	1600	0	0.06	8.5	-	-	0.6	2.30	2.30	-	
21	-	-	純アルミニウム	1700	0	0.01	5	-	-	0.7	2.22	2.22	-	
22	-	-	純アルミニウム	300	0	3.0	3.0	-	-	0.6	2.20	2.20	-	
23	-	-	純アルミニウム	300	0	3.0	3.0	-	-	0.0	2.20	2.20	-	
24	-	-	純アルミニウム	300	0	3.0	3.0	-	-	0.3	2.21	2.21	-	
25	-	-	純アルミニウム	300	0	3.0	3.0	-	-	0.0	2.22	2.22	-	
26	-	-	純アルミニウム	300	0	3.0	3.0	-	-	0.3	2.27	2.27	-	
27	-	-	純アルミニウム	300	0	3.0	3.0	-	-	0.5	2.30	2.30	-	

(注) 表中・記は比較例であり、試料1の「通常配合」は通常のドームミルによるもの。

【0039】以上の結果より以下のことが明らかとなる。すなわち(1) MAを行いS i C粒子を5  $\mu\text{m}$ 以下に微細化し、その周りをアルミニウムを主成分とした第一成分の粒子で覆った本発明の粉末は、単純な混合粉末に比べ圧縮性に優れている。このため同じ圧力で成形すると、より高い成形密度のものが得られる。(2) この粉末の成形体は、単純な混合粉末の成形体を焼結したものよりも高い熱伝導性の複合材料となる。500°C以上の焼成温度、特に第一成分の融点以上の温度まで焼成温度を上げると、220W/m·K以上の高い熱伝導率の複合材料が容易に得られる。(3) S i C粒子の量が1

40 0重量%未満の粉末および8.5重量%を超える複合粉末を用い第一成分の融点以上で焼成すると、前者はその形状が保持できなくなり、後者は相対密度が90%未満となり、熱伝導率は低下する。

#### 【0040】実施例2

実施例1の試料3、4、10、14、18と同じ製法で得た焼結体50個ずつを長さ200mm、幅200mm、厚み3mmの基材に仕上げ加工した。これを図3に模式的に示すようなパワーモジュールに放熱基板として実装して、各実装段階も含めて温度サイクル試験を行った。図3において、1は本発明の上記複合材料からなる

第二の放熱基板、2は同基板上に配置され、その上面に(図示しないが)銅回路が形成されたセラミックスからなる電気絶縁性の第一の基板、3はSi半導体素子、4は第二の放熱基板の下に配置された放熱構造体である。なおこのジャケットは、本実施例では水冷ジャケットであるが、他に空冷のフィン等もある。なお同図には半導体素子周辺の配線等については省略してある。本実施例では、Si半導体素子を第一のセラミックス製基板を介して6個搭載したモジュールとした。

【0041】実装に先立ち第二の基板に直接第一の基板を半田付けできないため、第二の基板の正面に予め平均厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ の無電解ニッケルメッキ層と平均厚み $3\text{ }\mu\text{m}$ の電解ニッケルメッキ層を形成した。この内各4個の試片は、ニッケルメッキ上に直径5mmの半球状のAg-Sn系半田によって直径1mmの銅線をメッキ面に垂直な方向に取り付けた。この試片の基板本体を治具に固定して銅線を掴みメッキ面に垂直な方向に引っ張り、基板へのメッキ層の密着強度を確認した。その結果いずれの基板のメッキ層も $1\text{ kg/mm}^2$ 以上の引っ張り力でも剥がれなかった。またメッキ層が形成された別の試片の内から10個を抜き取って、 $-60^\circ\text{C}$ で30分保持、 $150^\circ\text{C}$ で30分保持の昇降温を1000サイクル繰り返すヒートサイクル試験を実施し、試験後上記と同様の密着強度を確認したところ、いずれの試片もメッキの密着性で上記レベルを満足する結果が得られた。以上の結果より本発明の複合材料からなる基板へのメッキの密着性は、実用上問題の無いレベルであることが判明した。

【0042】次に第二の基板上に搭載するセラミックス製の第一の基板として、熱伝導率が $150\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、3点曲げ強度 $450\text{ MPa}$ の窒化アルミニウムセラミックス製の基板Aおよび熱伝導率が $120\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、熱膨張係数が $3.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、3点曲げ強度 $1300\text{ MPa}$ の窒化珪素セラミックス製の基板Bの二種の銅回路を形成した第一の基板を、それぞれ18個ずつ準備した。これらの基板の形状は、いずれも長さ90mm、幅60mm、厚み1mmとした。これらの基板を第二の基板の200mm角の正面に2行3列で等間隔に配置し、同基板のニッケルメッキ層を形成した面上にAg-Sn系半田によって固定した。次にこのアッセンブリーの第二の基板の裏面側と水冷ジャケットとを、その接触面にシリコンオイルコンパウンドを塗布介在させてボルト閉め固定した。なおこの場合の第一の基板の取り付け穴は、予め素材段階でその四隅に開けておいた下穴部に炭酸ガスレーザーを照射して、それを直径3mmまで拡げる方法によって形成した。この加工は他のセラミックス材やCu-W、Cu

-Moを対象とした場合に比べ、高精度かつ高速で行うことができた。この傾向は特に熱伝導率が高くなればなるほど顕著であった。

【0043】これらの各試片の中から第一の基板がAとBの物を各15個ずつ選び、上記と同じ単サイクル条件で2000サイクルのヒートサイクル試験を行い、その500サイクル毎のモジュールの出力の変化を確認した。その結果、全てのモジュールが、実用上問題が無いとされる1000サイクルまで、さらに2000サイクルまで試験を続行したが、その出力の低下は観測されなかつた。以上の結果より、本発明の炭化珪素系複合材料からなる第一の基板を用いたパワーモジュールは、実用上問題の無いレベルのものとなることが分かる。

【0044】なお本発明の材料をこの種のモジュールに比べ低出力・低熱(サイクル)負荷の高容量のパーソナルコンピューター等の半導体素子搭載装置に放熱基板として実装・評価も行ったが、その信頼性・実用性能上何ら問題は無かった。

#### 【0045】

20 【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば炭化珪素(SiC)粒子を主成分とする粉末と、アルミニウムを主成分とする粉末とを、メカニカルアロイングして、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒径までSiC粒子を微細化するとともに、それら粒子の周りが第一成分の複数の粒子が覆った構造の複合粉末を形成することにより、単純に混合した同じ組成の従来の粉末よりも高い圧縮性の粉末が得られる。この粉末を成形し焼結することによって、相対密度が90%以上、熱伝導率が $220\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の優れた半導体装置に有用な優れた炭化珪素系複合材料が得られる。したがって、本発明の炭化珪素複合材料は、半導体素子を搭載する放熱基板、特に高出力のパワーモジュール用の高信頼性の放熱基板として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明粉末のメカニカルアロイング過程を模式的に説明する図である。

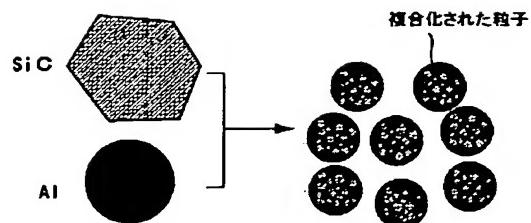
【図2】本発明粉末と従来の単純混合された粉末の成形過程を比較し、両者の相違点を模式的に説明する図である。

40 【図3】本発明の材料を基板に用いた半導体装置(パワーモジュール)を模式的に示す図である。

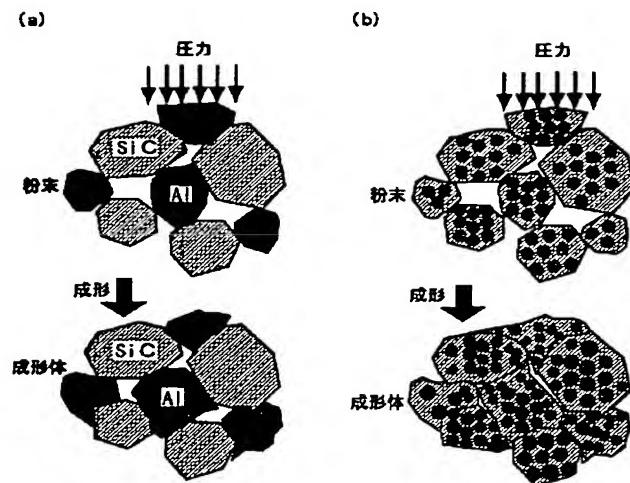
#### 【符号の説明】

- 1、炭化珪素系複合材料からなる第一基板
- 2、第二基板
- 3、半導体素子
- 4、放熱構造体

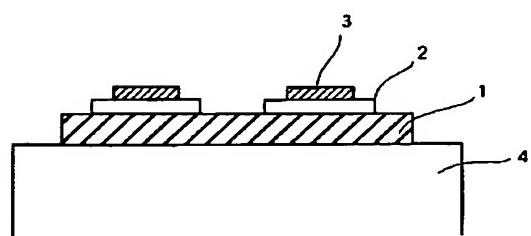
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

32/00

H01L 23/373

識別記号

F I

32/00

H01L 23/36

テーマコード (参考)

Q

M